

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-284739

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

B08B 3/10  
H01L 21/304

(21)Application number : 06-077525

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 15.04.1994

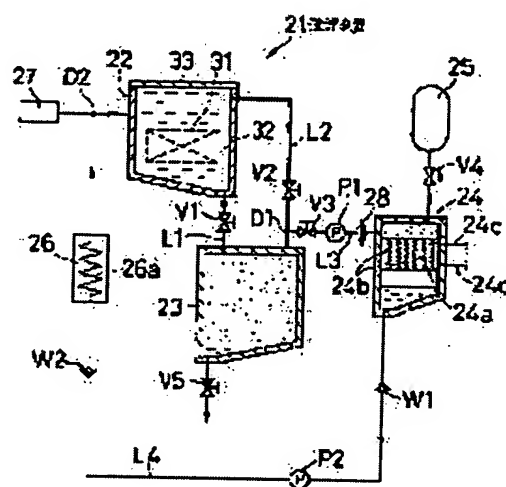
(72)Inventor : MINAMIHOONOKI TAKASHI

**(54) WASHING METHOD AND APPARATUS**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the cleaning degree of an article to be washed by perfectly removing a soluble contaminant from a washing medium after washing and further removing fine particles with a smaller particle size.

**CONSTITUTION:** A washing apparatus 21 is constituted of a washing chamber 22, an evaporation chamber 23, a liquefying chamber 24, a tank 25, a heater 26, a pressure converter 27, a filter 28, valves V1-V4, pumps P1, P2, check valves W1, W2 and pipes L1-L4. In the washing chamber 22, an article 31 to be washed is washed with carbon dioxide 32 in a supercritical state and, in the evaporation chamber 23, carbon dioxide in the supercritical state is changed to a gaseous state. Carbon dioxide in the gaseous state transferred to the liquefying chamber 24 from the evaporation chamber 23 is filtered by the filter 28. In the liquefying chamber 24, carbon dioxide changed to a liquid state from the gaseous state is raised in pressure by the pump P2 and heated by the heater 26 to become the supercritical state from the liquid state.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3017637

[Date of registration] 24.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 24.12.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-284739

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 8 B 3/10

H 0 1 L 21/304

識別記号

Z

3 4 1 M

L

庁内整理番号

2119-3B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-77525

(22) 出願日 平成6年(1994)4月15日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 南朴木 孝至

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

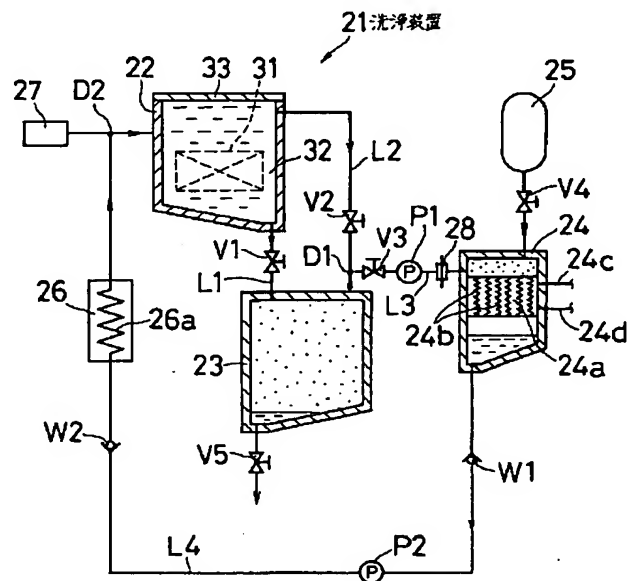
(74) 代理人 弁理士 西教 圭一郎

(54) 【発明の名称】 洗浄方法および洗浄装置

(57) 【要約】

【目的】 洗浄後の洗浄媒質から溶解性汚染物質を完全に除去し、さらにより粒子サイズの小さな微粒子を除去することによって、被洗浄物の清浄度を向上することができる洗浄方法および洗浄装置を提供する。

【構成】 洗浄装置21は、洗浄室22、気化室23、液化室24、タンク25、加熱器26、圧力変換器27、フィルタ28、バルブV1～V4、ポンプP1、P2、逆止弁W1、W2、および管L1～L4を含んで構成される。洗浄室22では、被洗浄物31が超臨界状態の二酸化炭素32によって洗浄される。気化室23では、超臨界状態の二酸化炭素が気体状態に変化される。フィルタ28では、気化室23から液化室24に移送される気体状態の二酸化炭素が濾過される。液化室24で気体状態から液体状態に変化された二酸化炭素は、ポンプP2によって昇圧され、加熱器26によって加熱されて液体状態から超臨界状態になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 洗浄媒質を超臨界状態にして被洗浄物の洗浄を行い、前記洗浄媒質を循環させて使用する洗浄方法において、

洗浄後の前記洗浄媒質を超臨界状態から気体状態にすることによって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質の除去を行うことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 2】 被洗浄物が収納される洗浄室と、気体状態の洗浄媒質を液体状態に変化させるための冷却手段を含み、洗浄媒質を超臨界状態にして前記洗浄室に供給する供給手段と、前記洗浄室から前記超臨界状態の洗浄媒質を導出し、その洗浄媒質を超臨界状態から気体状態に変化させる気化室と、

前記気化室から前記供給手段へ前記気体状態の洗浄媒質を供給するポンプとを含むことを特徴とする洗浄装置。

【請求項 3】 前記ポンプと前記供給手段との間には、前記気体状態の洗浄媒質を濾過する濾過手段が備えられることを特徴とする請求項 2 記載の洗浄装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子および液晶ディスプレイなどの微細加工部品を、超臨界状態の洗浄媒質で洗浄を行う洗浄方法および洗浄装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 超臨界状態にされた洗浄媒質で半導体素子および液晶ディスプレイなどの被洗浄物の洗浄を行う従来技術（特開平 5-47732）は、図 4 に示されるように、洗浄室 1、フィルタ 2、バルブ 3、11、冷却器 4、逆止弁 5、6、昇圧ポンプ 7、加熱器 8、圧力変換器 9、および液化二酸化炭素タンク 10 を含んで構成される。液化二酸化炭素タンク 10 から供給された洗浄媒質である二酸化炭素は、昇圧ポンプ 7 によって昇圧され、さらに加熱器 8 によって加熱されて超臨界状態となり、洗浄室 1 へ供給され、被洗浄物の洗浄が行われる。

【0003】 洗浄終了後、洗浄室 1 内の二酸化炭素は、超臨界状態のままフィルタ 2 およびバルブ 3 を介し、さらに冷却器 4 によって冷却された後、再び昇圧ポンプ 7 および加熱器 8 へ供給されて再利用される。二酸化炭素は、前記フィルタ 2 を介することによって、洗浄によって二酸化炭素に混入した微粒子の除去が行われる。

【0004】 ここで超臨界状態とは、ある物質が気体と液体とが共存できなくなる固有の最高温度（臨界温度）および最高圧力（臨界圧力）を超えた領域の状態をいう。超臨界状態にある物質は、密度が液体に近く、粘度が気体のような挙動を示すことから、浸透性に優れしかも汚れ成分を拡散しやすい性質であり、洗浄に適した特性を有する。また、洗浄後に温度および圧力を常温常圧に戻すことによって、乾燥が瞬時に行われる特徴を有する。

【0005】 超臨界状態の洗浄媒質として主に使用される材料は、炭酸ガス、亜硫酸ガス、亜酸化窒素、エタン、プロパンおよび CFC13（フロン・ハロン）などが挙げられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述の図 4 の従来技術では、二酸化炭素を超臨界状態のままフィルタ 2 に通して濾過するために、超臨界状態の洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質を全く除去することができない。また、超臨界状態のまま濾過を行うために、フィルタ 2 には液体用フィルタを使用する必要がある。フィルタ 2 に、1994 年 3 月現在で実用化されている、液体に含まれる除去可能な微粒子の粒子サイズが最小の液体用フィルタ（たとえば、日本ミリポア社製 CWU2-0.1TLE）を使用しても、二酸化炭素に混入した粒子の除去可能なサイズは、0.05  $\mu\text{m}$  以上であり、それ以下の小さな粒子は除去できない。したがって、本従来技術ではより小さなサイズの粒子、たとえばサイズが 0.05  $\mu\text{m}$  未満の粒子の除去は困難である。

【0007】 このように従来技術では、濾過されて再び洗浄室 1 に供給された二酸化炭素で洗浄を行う際、フィルタ 2 によって除去されない溶解性汚染物質および微粒子が被洗浄物に付着し、被洗浄物の清浄度を低下させる。

【0008】 本発明の目的は、洗浄後の洗浄媒質から溶解性汚染物質を完全に除去し、さらにより粒子サイズの小さな微粒子を除去することによって、被洗浄物の清浄度を向上することができる洗浄方法および洗浄装置を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、洗浄媒質を超臨界状態にして被洗浄物の洗浄を行い、前記洗浄媒質を循環させて使用する洗浄方法において、洗浄後の前記洗浄媒質を超臨界状態から気体状態にすることによって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質の除去を行うことを特徴とする洗浄方法である。

【0010】 また本発明は、被洗浄物が収納される洗浄室と、気体状態の洗浄媒質を液体状態に変化させるための冷却手段を含み、洗浄媒質を超臨界状態にして前記洗浄室に供給する供給手段と、前記洗浄室から前記超臨界状態の洗浄媒質を導出し、その洗浄媒質を超臨界状態から気体状態に変化させる気化室と、前記気化室から前記供給手段へ前記気体状態の洗浄媒質を供給するポンプとを含むことを特徴とする洗浄装置である。

【0011】 また本発明は、前記ポンプと前記供給手段との間には、前記気体状態の洗浄媒質を濾過する濾過手段が備えられることを特徴とする。

## 【0012】

【作用】 本発明に従えば、二酸化炭素などの洗浄媒質を超臨界状態にして被洗浄物の洗浄を行い、洗浄媒質を循

環させて使用する洗浄方法において、洗浄後の洗浄媒質は超臨界状態から気体状態に変化される。したがって、洗浄によって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質を洗浄媒質から除去することができる。

【0013】また本発明に従えば、超臨界状態の洗浄媒質で洗浄を行う洗浄装置には、洗浄室と供給手段と気化室とポンプとが含まれる。予め被洗浄物が収納された洗浄室に供給手段によって超臨界状態の洗浄媒質が供給されて、被洗浄物の洗浄が行われる。気化室は、洗浄室から超臨界状態の洗浄媒質を導出し、その洗浄媒質を超臨界状態から気体状態に変化させる。ポンプは気体状態の洗浄媒質を気化室から供給手段へ供給する。また、供給手段は、気体状態の洗浄媒質を液体状態に変化させるための冷却手段を含む。

【0014】したがって、洗浄装置には、超臨界状態の洗浄媒質を気体状態に変化させる気化室が含まれるので、洗浄によって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質を洗浄媒質から除去することができる。

【0015】また本発明に従えば、上述の洗浄装置には、ポンプと供給手段との間に、気体状態の洗浄媒質を気体状態のまま濾過する濾過手段が備えられる。したがって、超臨界状態で洗浄媒質を濾過する場合に比べて、洗浄によって洗浄媒質に混入した微粒子をより粒子サイズの小さな微粒子まで除去することができる。

【0016】

【実施例】図1は、本発明の一実施例である洗浄装置21の概略的な構成を示す図である。洗浄装置21は、洗浄室22、気化室23、液化室24、タンク25、加熱器26、圧力変換器27、フィルタ28、バルブV1～V5、ポンプP1、P2、逆止弁W1、W2および管L1～L4を含んで構成される。

【0017】バルブV1が介在される管L1は、洗浄室22の底部と気化室23の上部とに連通し、バルブV2が介在される管L2は洗浄室22の上部と気化室23の上部とに連通する。管L3は、管L2のバルブV2と気化室23との間に設けられる接続部D1と、液化室24とに連通し、管L3には接続部D1側から順に、バルブV3、ポンプP1およびフィルタ28が介在される。管L4は、液化室24の底部と洗浄室22とに連通し、管L4には液化室24側から順に、逆止弁W1、ポンプP2、逆止弁W2および加熱器26が介在される。

【0018】液化室24には、バルブV4を介して二酸化炭素供給用のタンク25が接続される。管L4の加熱器26と洗浄室22との間に設けられる接続部D2には、圧力変換器27が接続される。気化室23の底部にはバルブV5が接続される。

【0019】洗浄室22は、気密性を有するステンレス製の容器で耐圧が400気圧以上のものが選ばれる。洗浄室22内部には、半導体素子、液晶ディスプレイなどの微細加工部品や金属加工部品などの被洗浄物31が収

納され、さらに超臨界状態にある二酸化炭素32が供給され、被洗浄物31と二酸化炭素32とが接触することによって被洗浄物31の洗浄が行われる。洗浄中の洗浄室22内部の温度および圧力は、二酸化炭素32を超臨界状態に保つために、適切な値、たとえば50℃および200気圧に設定される。被洗浄物31の出し入れは、洗浄室22のたとえば上部に設けられる蓋33を開閉することによって行うことができる。また、洗浄室22の底部は、管L1からの超臨界状態の二酸化炭素の排出がスムーズに行われるように、管L1が接続される部分が最下部になるように傾斜している。

【0020】気化室23は、気密性を有し、耐圧が400気圧以上のステンレス製の容器である。気化室23では、洗浄室22から管L1を介して供給される洗浄後の超臨界状態の二酸化炭素が気体状態に変化されて、洗浄によって超臨界状態の二酸化炭素に溶解した溶解性汚染物質の除去が行われる。またこれと同時に、洗浄によって超臨界状態の二酸化炭素に混入した微粒子の除去も行われる。濃縮されて気化室23の底部に残留した溶解性汚染物質および微粒子は、バルブV5を介して外部へ排出される。気化室23の底部は、バルブV5からの溶解性汚染物質および微粒子の排出が容易に行われるように、バルブV5が接続される部分が最下部になるように傾斜している。

【0021】フィルタ28は、気体用フィルタであり、気体に含まれる除去可能な微粒子の粒子サイズが最小のフィルタが用いられ、たとえば日本ミリポア社製のWGF G-0.1HR1を用いることによって粒子サイズが0.01μmの微粒子を除去することができる。

【0022】液化室24は、冷却機能を備えた耐圧が400気圧以上の容器である。気化室24内に気体状態の二酸化炭素が供給されると、二酸化炭素は周囲に冷却液24aが満たされた複数本の細管24b内に導かれて冷却され、液体状態となり、液化室24の底部に溜まる。冷却液24aは、外部から液化室24内に気密に挿入される管24c、24dによって供給および排出される。液化室24の底部は、管L4からの液体状態の二酸化炭素の吸い出しが容易に行われるように、管L4が接続される部分が最下部になるように傾斜している。

【0023】加熱器26は、管L4に接続される管26a内を液体状態の二酸化炭素が通過する際に、温度センサで温度を検知しながら二酸化炭素を予め設定された温度、たとえば50℃になるまで加熱する。圧力変換器27は、たとえば減圧バルブによって実現され、超臨界状態にある二酸化炭素の圧力が予め設定された圧力、たとえば200気圧を超えると減圧を行う。

【0024】タンク25には、二酸化炭素が液体状態で収納されている。ポンプP1、P2は、吐出圧力が200気圧以上の高出力ポンプである。逆止弁W1、W2は、液体状態の二酸化炭素が管L4内を洗浄室22側か

ら液化室24側へ逆流するのを防止する。バルブV1～V5は耐圧が400気圧以上の耐圧バルブである。

【0025】図2は、洗浄媒質として用いられる二酸化炭素の温度・圧力・密度相関図である。二酸化炭素は、温度と圧力とがともに臨界温度 $T_c$ である31.06℃と臨界圧力 $P_c$ である73.8barとを超えた領域A1において超臨界状態となる。図2において蒸発線C1と昇華線C2との右側で、かつ圧力が臨界圧力 $P_c$ 以下の領域A2では二酸化炭素は気体状態である。また図2において、溶解線C3よりも右側で、かつ蒸発線C1よりも上方で、かつ温度が臨界温度 $T_c$ よりも低い領域A3では二酸化炭素は液体状態である。また図2において、領域A1～A3以外の領域A4では二酸化炭素は固体状態である。

【0026】図3は、洗浄装置21の動作手順を説明するための工程図である。ステップa1でバルブV4が開かれると、ステップa2で気体状態の二酸化炭素が液化室24内に供給され、ステップa3で二酸化炭素が冷却されて、図2において矢印B1で示されるように、領域A2の気体状態から領域A3の液体状態になり、ステップa4に移る。ここで、バルブV4は、所定量の二酸化炭素がタンク25から液化室24に供給されると閉じられる。

【0027】ステップa4でポンプP2が稼働されると、液化室24内の液体状態となっている二酸化炭素は、逆止弁W1を介してポンプP2によって吸い出され、ポンプP2によって予め設定された圧力、たとえば200気圧まで昇圧されて管L4内を洗浄室22方向へ進み、昇圧された液体状態の二酸化炭素は逆止弁W2を介して加熱器26に達する。ステップa5で昇圧された液体状態の二酸化炭素が加熱器26によってたとえば温度が50℃まで加熱されると、ステップa6で二酸化炭素が矢印B2で示されるように領域A3の液体状態から領域A1の超臨界状態となり、超臨界状態となった二酸化炭素はさらに管L4内を進み、ステップa7で圧力がたとえば200気圧に調節された後、ステップa8で超臨界状態の二酸化炭素は洗浄室22内へ進む。ここでポンプP2は、超臨界状態の二酸化炭素が所定の量だけ洗浄室22内に供給された後停止される。

【0028】ステップa9では、洗浄室22内に予め収納された被洗浄物31が超臨界状態の二酸化炭素によって洗浄され、洗浄が終了するとステップa10に移る。ステップa10でバルブV2が開かれると、ステップa11で洗浄室22内の圧力と気化室23内の圧力が等しくなる。ステップa10でバルブV1が開かれると、洗浄室22の底部よりも気化室23の上部の方が鉛直方向に対して下方にあるので、ステップa13で洗浄室22内の二酸化炭素は超臨界状態のままで自重によって気化室23へ移る。洗浄室22内の二酸化炭素が全て気化室23に移ると、ステップa14に移り、バルブV1、V

2が閉じられる。

【0029】ステップa15でバルブV3が開かれると、液化室24と気化室23とが連通する。液化室24は、二酸化炭素の気体状態から液体状態への変化およびポンプP2による二酸化炭素の吸い出しなどによって圧力が低下しているので、気化室23内の圧力が下がり、ステップa16で二酸化炭素が矢印B3で示されるように領域A1の超臨界状態から領域A2の気体状態となる。その結果、洗浄によって超臨界状態の二酸化炭素に溶解した溶解性汚染物質および混入した微粒子が除去される。

【0030】ステップa17でポンプP1が稼働されると、溶解性汚染物質および微粒子が除去された気体状態の二酸化炭素は、ステップa18で気体状態のままフィルタ28によってさらに濾過された後、液化室24に供給される。フィルタ28による濾過によって、気化室23において一度除去された溶解性汚染物質および微粒子が、気体状態の二酸化炭素の気流の乱れなどによって再び気体状態の二酸化炭素に混入した場合でも、溶解性汚染物質および微粒子の液化室24への浸入が阻止される。

【0031】前記ステップa18において溶解性汚染物質および微粒子が除去された気体状態の二酸化炭素が液化室24に供給されると、再びステップa2へ移る。気化室23から液化室24への二酸化炭素の移送が終了すると、ポンプP1が停止された後バルブV3が閉じられる。ステップa2からステップa18が繰返されることによって、二酸化炭素が循環されて再利用される。

【0032】以上のように洗浄装置21によれば、洗浄後、洗浄室22から供給される超臨界状態の二酸化炭素は気化室23で気体状態に変化される。これによって、洗浄を行うことで超臨界状態の二酸化炭素に溶解した従来では除去不可能であった溶解性汚染物質を除去することができ、これと同時に超臨界状態の二酸化炭素に混入した微粒子も除去することができる。二酸化炭素から分離された溶解性汚染物質および微粒子は、バルブV5を介して外部に排出することができる。

【0033】また洗浄装置21によれば、気化室23で気体状態に変化した二酸化炭素は、フィルタ28によって気体状態のまま濾過された後、液化室24に供給される。これによって、気化室23において一度除去された溶解性汚染物質および微粒子が気体状態の二酸化炭素の気流の乱れなどによって再び気体状態の二酸化炭素に混入した場合でも、溶解性汚染物質および微粒子の液化室24への浸入を阻止することができる。また気体状態で二酸化炭素の濾過が行われるので、フィルタ28に気体用フィルタを用いることができ、二酸化炭素に含まれる従来では液体状態で濾過するために除去できなかった粒子サイズの小さな、たとえば粒子サイズが0.01μmの微粒子まで除去することができる。

【0034】このように洗浄装置21では、洗浄によって二酸化炭素に含まれる溶解性汚染物質および微粒子が除去されるので、循環されて再度超臨界状態になった二酸化炭素で洗浄を行う際、溶解性汚染物質および微粒子が被洗浄物31に付着することなく、被洗浄物31の清浄度を向上することができる。

【0035】また洗浄装置21では、気体状態の二酸化炭素を液化室24における冷却によって液体状態に変化させるので、たとえば圧縮によって液化する方法に比べると、液化室24の構成を簡単にすることができる。

【0036】なお、本実施例では、洗浄媒質に二酸化炭素を用いたが、亜硫酸ガス、亜酸化窒素、エタン、プロパンおよびCFC13などの超臨界状態での洗浄に適した他の材料を洗浄媒質として用いてもよい。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、超臨界状態の洗浄媒質で被洗浄物の洗浄を行った後、洗浄媒質は超臨界状態から気体状態に変化されるので、洗浄によって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質を洗浄媒質から除去することができ、被洗浄物の清浄度を向上することができる。

【0038】また本発明によれば、洗浄装置には超臨界状態の洗浄媒質を気体状態に変化させる気化室が含まれるので、洗浄によって洗浄媒質に溶解した溶解性汚染物質を洗浄媒質から除去することができ、被洗浄物の清浄度を向上することができる。また、冷却手段による冷却によって、気体状態の洗浄媒質が液体状態に変化されるので、たとえば圧縮によって液化する場合に比べて、供給手段の構成を簡単にすることができる。

【0039】また本発明によれば、前記洗浄装置には気体状態の洗浄媒質を気体状態のまま濾過する濾過手段が備えられるので、超臨界状態のまま濾過を行う方法に比べて、洗浄によって洗浄媒質に混入した微粒子をより小さな微粒子まで除去することができ、被洗浄物の清浄度をより向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である洗浄装置21の概略的な構成を示す図である。

【図2】洗浄媒質として用いられる二酸化炭素の温度・圧力・密度相関図である。

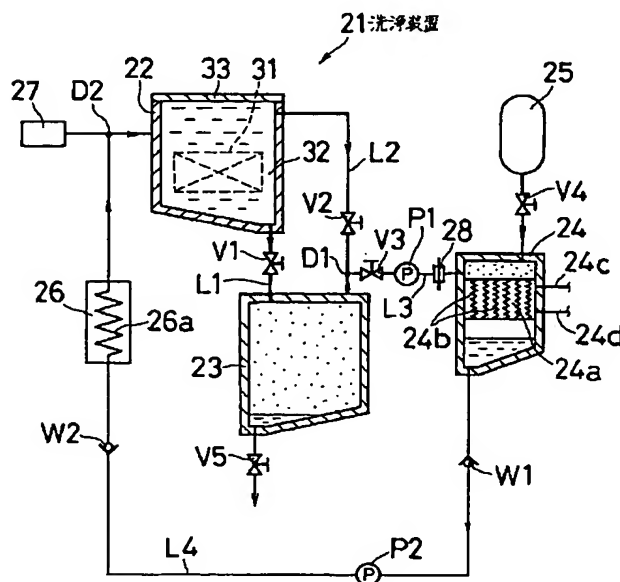
【図3】洗浄装置21の動作手順を説明するための工程図である。

【図4】従来の洗浄装置を示す図である。

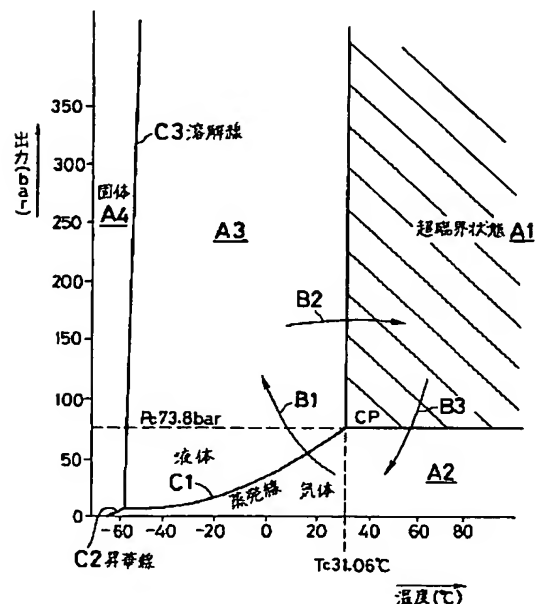
【符号の説明】

- 21 洗浄装置
- 22 洗浄室
- 23 気化室
- 24 液化室
- 25 タンク
- 26 加熱器
- 27 圧力変換器
- 28 フィルタ
- 31 被洗浄物
- 32 二酸化炭素
- V1～V5 バルブ
- P1, P2 ポンプ
- W1, W2 逆止弁
- L1～L4 管

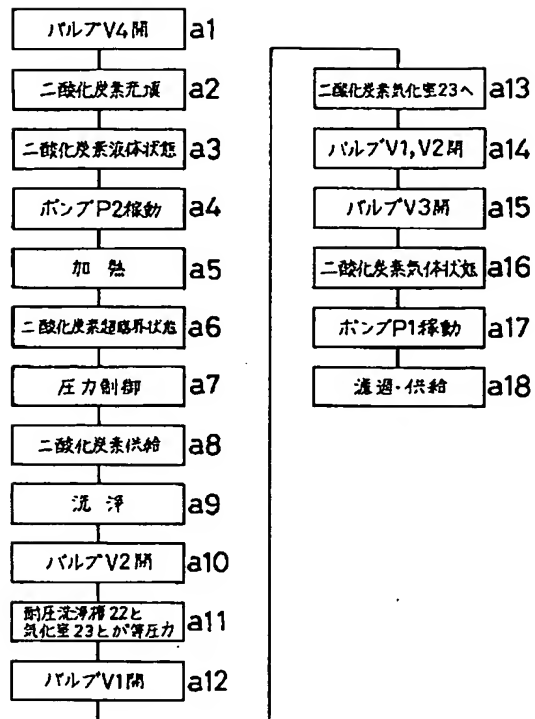
【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】

